

(17)

SURFACE-PROTECTING FILM

Publication number: JP7233354

Publication date: 1995-09-05

Inventor: KOGA HITOSHI; KAMEYAMA MASAO; IWATA KAZUO;
GONDA MASAHIRO

Applicant: MITSUI PETROCHEMICAL IND

Classification:

- international: *B32B7/02; B29C47/06; B29C47/56; B32B15/08;
B32B15/085; B32B27/32; C09J7/02; C09J109/06;
C09J121/00; C09J123/02; B29K23/00; B32B7/02;
B29C47/06; B29C47/36; B32B15/08; B32B27/32;
C09J7/02; C09J109/00; C09J121/00; C09J123/00;
(IPC1-7): C09J123/02; C09J7/02; B29C47/06;
B29C47/56; B32B7/02; B32B15/08; B32B27/32;
C09J7/02; C09J109/06; B29K23/00*

- european:

Application number: JP19940318050 19941221

Priority number(s): JP19940318050 19941221; JP19930336419 19931228

Report a data error here

Abstract of JP7233354

PURPOSE:To provide the subject film having a substrate layer and a specific adhesive layer laminated to the lower surface of the substrate layer, high in an initial adhesive strength at ordinary temperature, little in the change in the adhesive strength with the lapse of time after adhesion, low in a blocking force when the film is wound back, and excellent in handleability. **CONSTITUTION:**This film has a substrate layer and an adhesive layer containing as a main material an alpha-olefin copolymer containing at least two kinds alpha-olefins selected from 2-12C alpha-olefins and having a crystallinity of $\geq 10\%$, and having an initial adhesive strength of $\geq 20\text{g}/25\text{mm}$ when adhered to the surface of a stainless steel plate at 23 deg.C. The adhesive layer is preferably a layer containing an alpha-olefin copolymer comprising propylene, 1-butene, and a 5-12C alpha-olefin, and ethylene-alpha-olefin cooligomer, styrene-ethylene-butylene-styrene block copolymer, and/or styrene-isoprene-styrene block copolymer.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-233354

(43)公開日 平成7年(1995)9月5日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 J 7/02	J J V			
	J H R			
	J J X			
	J J Y			
	J K E			

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平6-318050

(22)出願日 平成6年(1994)12月21日

(31)優先権主張番号 特願平5-336419

(32)優先日 平5(1993)12月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72)発明者 古 賀 仁

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 亀 山 正 雄

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72)発明者 岩 田 一 男

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 表面保護フィルム

(57)【要約】

【目的】各種被着体に貼り付けて、粘着層が基材層と剥離を起こさず、また初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度(剥離強度)の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時のプロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができる表面保護フィルムの提供。

【構成】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2~12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【請求項2】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、粘着層に接する層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルム。

【請求項3】基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上であり、かつ加温加圧における経時変化後の粘着強度が1000g/25mm以下である層である表面保護フィルム。

【請求項4】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12の α -オレフィンからなる α -オレフィン共重合体を主材とする層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項5】前記 α -オレフィン共重合体が、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%および炭素原子数5～12の α -オレフィン10～85モル%を含む共重合体である請求項4に記載の表面保護フィルム。

【請求項6】前記炭素原子数5～12の α -オレフィンが、4-メチル-1-ペンテンである請求項4または5に記載の表面保護フィルム。

【請求項7】前記基材層の最外層が、 α -オレフィンを含む重合体と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とし、(α -オレフィンを含む重合体)/(エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂)の含有割合が、重量比で95/5～5/95の割合である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項8】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンお

よび炭素原子数5～12の α -オレフィンからなる α -オレフィン共重合体と、

(A) エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、

(B) エチレンと α -オレフィンのコオリゴマーおよび

(C) スチレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物

から選ばれる少なくとも1種の共重合体とを含む層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項9】前記粘着層が、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12の α -オレフィンからなる α -オレフィン共重合体と、

(B) エチレンと α -オレフィンのコオリゴマー

(D) スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体

および/または

(E) スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体

とを含む層である請求項1～3のいずれかに記載の表面保護フィルム。

【請求項10】前記基材層と粘着層が、同時に溶融共押し出しによって形成されたものである、請求項1に記載の表面保護フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、表面保護フィルムに関し、特に、常温での初期粘着強度が高く、貼り付けた後の粘着強度の経時変化が少なく、さらにフィルム巻き戻し時のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れた表面保護フィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板、あるいはガラス板、合成樹脂板等の加工用素材の運搬時、あるいは貯蔵期間中に、これらの素材の防錆、あるいは表面にゴミが付着したり、傷が付くのを防止することを目的として、その表面に表面保護フィルムが被着される。この表面保護フィルムは、素材の成形加工時、または成形加工後の所定の時機に剥離される。

【0003】この表面保護フィルムは、被着体に粘着して容易に接着させることができ、被着体の運搬時、貯蔵期間中には容易に剥離せず、加工時または加工後に剥離するときには、容易に剥離可能であることが要求される。そのため、表面保護フィルムには、被着体の被保護面に対する適度の粘着性、フィルム自体が被保護面に傷を付けない程度の柔軟性、耐食性、および機械油等の油分に対する抵抗性を有し、またこれらの性質が経時または温度によって変化しない、さらに被着体の加工成形に応じて、伸び特性、耐スクラッチ性、耐引き裂き性、切

断・打抜き性等の機械的特性が適度であること、耐熱性を有すること、などの各種の特性が要求される。また、用途によっては、良好な外観、透明性および色調を有することが必要とされ、ゲル、フィッシュアイ等のフィルム欠陥がないことが要求される。さらに、この種の表面保護フィルムは、大量に消費され、かつ速やかに廃棄されるものであるため、安価に製造できるものであることが要求される。

【0004】従来、この種の表面保護フィルムとして、低密度ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、プロピレン等の重合体を主成分とする基材フィルムの片面に、アクリル系またはゴム系の粘着剤を塗布してなるものが主に使用されている。

【0005】また、ポリエチレンと酢酸ビニル樹脂とを共押出してなる、ポリエチレンからなる基材層と、酢酸ビニル樹脂からなる自己粘着層とを有する2層構造の表面保護フィルムが一部で使用されている。

【0006】さらにまた、表面保護フィルムは、被着体に貼り付けた状態で、切断、曲げ、絞り等の各種の加工成形を施される場合が多い。そこで、これらの加工成形での表面保護フィルムの剥離を防止するために、表面保護フィルムは、高い初期粘着強度を示す配合処方

の粘着剤で粘着層を形成することが行われる。

【0007】
【発明が解決しようとする課題】しかし、基材層となるフィルムの片面に粘着剤を塗布してなる表面保護フィルムは、フィルムと粘着剤層間の密着性に問題があり、剥離時に糊残り等を起こし易い品質上の欠点がある。またその製造法は、基材層用のフィルムを製造した後に、表面処理を施し、溶剤に溶解した粘着層用の組成物を塗布し、溶剤の乾燥を行うものであり、単独のフィルムより高価なものとなるという欠点がある。

【0008】また、前記従来の2層共押出による表面保護フィルムは、特に自己粘着層を構成する酢酸ビニルが有するカルボン酸基が接着性を有しており、粘着強度の経時変化が大きいため、特定の樹脂板の表面保護フィルムにのみしか使用できず、用途が限定されてしまう、という問題があった。

【0009】さらに、表面保護フィルムは、通常、数100～数1000mの長さのものを密に巻き上げた状態で提供される。ここで、各種の加工成形における剥離を防止するために、高い初期粘着強度を示す配合処方の粘着剤で粘着層を形成すると、その粘着層と基材層とのブロッキング力が高くなり、被着体への貼り付けを行う際の表面保護フィルムの巻き戻しが困難となり、貼り付けのための取扱い作業性に劣ることとなる問題がある。

【0010】そこで本発明の目的は、各種被着体に貼り付けて、粘着層が基材層と剥離を起こさず、また初期粘着強度が高く、しかも貼り付けた後での粘着強度(剥離強度)の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時

のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができる表面保護フィルムを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】前記課題を解決するために、本発明は、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記表面保護フィルムの第1の態様として、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、粘着層に接する層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0013】さらに、本発明は、前記表面保護フィルムの第2の態様として、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する表面保護フィルムであって、前記基材層が1層または複数の層からなり、前記粘着層が、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、結晶化度が10%以下である α -オレフィン共重合体を主材とし、ステンレス鋼板面に23℃で粘着させたときの初期粘着強度が20g/25mm以上であり、かつ加温加圧における経時変化後の粘着強度が1000g/25mm以下である層である表面保護フィルムを提供するものである。

【0014】以下、本発明の表面保護フィルム(以下、「本発明のフィルム」という)について詳細に説明する。

【0015】本発明のフィルムは、基材層と、該基材層の下面に積層された粘着層とを有する2層以上の多層構造の積層フィルムである。

【0016】本発明のフィルムの基材層は、1層または複数の層からなるものである。この基材層の構成成分としては、例えば、 α -オレフィン、およびその変性物、または酢酸ビニル、メタクリレート等の各種ビニル化合物との共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン等を主成分とするものが挙げら

れる。特に、基材層が2層以上の複数層から構成される場合には、各々の隣合う層は、その構成成分が、溶融共押出しによって相互に強固な接着を形成できるものであれば、いずれのものからなる層でもよい。また、2層以上の層構成とする場合には、各々の層に表面保護フィルムとして要求される各種の特性を分担して受け持たせるように構成することができる。例えば、中間層には加工時の伸び特性や、引き裂き耐性を付与し、また、耐候安定剤を添加して耐候性を付与し、最外層には表面疵の耐性や、巻き上げた保護フィルムが簡単に巻戻せるように粘着層との剥離性を付与する、などの役割を分担して受け持たせることができる点で、基材層は、特に2層以上で構成するのが好ましい。

【0017】また、本発明のフィルムの基材層が2層以上の層から構成される場合、粘着層に接する層が炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。基材層における粘着層に接する層の構成成分は、炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体を主材とし、粘着層と強固な接着を形成できるものであれば、特に制限されない。炭素原子数2～12の α -オレフィンを含む重合体は、例えば、エチレン、プロピレン、ブテン-1等の α -オレフィンの単独重合体または共重合体であり、具体的には、各種ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等の単独重合体またはそれらの α -オレフィン系共重合体等を主成分とするものである。前記粘着層に接する層は、これらの α -オレフィンを含む重合体を、その1種単独または2種以上の組合せを主材として含んでいてもよい。また、この粘着層に接する層は、前記 α -オレフィンを含む重合体以外に、副成分として、ブリードアウトして粘着層への影響を与えるものでなければ、炭化水素以外の含酸素基などの官能基を高分子内に含む樹脂を含んでいてもよい。前記粘着層に接する層における前記 α -オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0018】本発明のフィルムにおいて、基材層の最外層が、前記 α -オレフィンを含む重合体を主材とする層であると、好ましい。基材層の最外層における前記 α -オレフィンを含む重合体の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。また、基材層の最外層が、前記 α -オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層であると、巻き戻し時のブロッキング力が低いフィルムを得ることができる点で、さらに好ましい。

【0019】このエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂は、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の分子鎖の側鎖に、Zn、Naイオン等の金属イオンを有するイオン性高分子からなる樹脂であり、通称、アイオノマーと呼ばれる高分子からなる樹脂

である。このエチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂の具体例として、三井・デュポンポリケミカル社から商品名：ハイミランで市販されているもの等が挙げられる。

【0020】本発明のフィルムにおいて、基材層の最外層が、 α -オレフィンを含む重合体とともに、エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂を含む混合物を主材とする層である場合、（ α -オレフィンを含む重合体）／（エチレン・（メタ）アクリル酸共重合体の金属イオン架橋樹脂）の含有割合は、通常、重量比で95／5～5／95の割合であり、好ましくは90／10～50／50の割合である。また、基材層の最外層における両者の混合物の含有量は、通常、50～100重量%程度であり、好ましくは70～100重量%程度である。

【0021】また、この基材層は、この種の表面保護フィルムの基材層に一般に用いられる各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてもよい。

【0022】本発明のフィルムにおいて、基材層の厚さは、通常、10～200 μ m程度であり、疵付性、貼り付け作業性および価格の点で、好ましくは30～150 μ m程度である。

【0023】本発明のフィルムの粘着層は、前記基材層の下面に積層され、炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とする α -オレフィン共重合体の1種または2種以上の混合物を主材とする層である。炭素原子数2～12の α -オレフィンとしては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン等が挙げられる。これらの α -オレフィンからなる共重合体を粘着層の主材とする場合、粘着層中に占めるこの α -オレフィン共重合体の含有割合は、通常、30重量%以上、好ましくは50重量%以上である。

【0024】これらの α -オレフィンの組み合わせからなる α -オレフィン共重合体の中でも、プロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5～12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体を主材とする粘着層が好ましい。特に、プロピレン10～85モル%、1-ブテン3～60モル%および炭素原子数5～12の α -オレフィン10～85モル%の組成を有する共重合体を主材とする粘着層は、常温付近での粘着特性に優れる点で、好ましく、さらに、プロピレン15～70モル%、1-ブテン5～50モル%および α -オレフィン15～70モル%の割合で含む共重合体を主材とする粘着層が好ましい。また、このプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子

数5~12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体を粘着層の主材とする場合、粘着層中に占めるこの共重合体の含有割合は、通常、30重量%以上、好ましくは50重量%以上である。

【0025】さらに、本発明のフィルムにおいて、粘着層の粘着性能を向上させるため、前記のプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5~12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体に加えて、他の α -オレフィン共重合体を含有させた粘着層とすることができる。このとき、前記のプロピレン、1-ブテンおよび炭素原子数5~12の α -オレフィンの3成分からなる共重合体と、他の α -オレフィン共重合体の粘着層中に占める合計の含有量は、50重量%以上であることが好ましい。

【0026】前記の他の α -オレフィン共重合体として、(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体、(B)エチレンと α -オレフィンのコオリゴマーおよび(C)スチレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物から選ばれる少なくとも1種の共重合体が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。これらの α -オレフィン共重合体からなる主材と組み合わせ用いられる副成分の中でも、特に好ましい副成分は、(C)スチレン・ジエン系共重合体、またはその水素添加物である。この(C)スチレン・ジエン系共重合体またはその水素添加物の具体例として、(D)スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、(E)スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体等が挙げられる。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても用いられる。

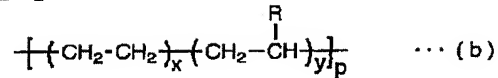
【0027】前記の(A)エチレン、プロピレンおよび1-ブテンから選ばれる少なくとも2種からなる共重合体の具体例として、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・1-ブテン共重合体、プロピレン・1-ブテン共重合体等が挙げられる。この(A)共重合体の具体例として、三井石油化学工業(株)から商品名：タフマーP、タフマーS、タフマーA、タフマーXR等で市販されているものなどが挙げられる。

【0028】また、前記の(B)エチレンと α -オレフィンのコオリゴマーは、エチレンと α -オレフィンとの低分子量共重合体であって、常温で液体状のものである。 α -オレフィンとしては、例えば、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、4-メチル-1-ペンテン等の炭素数3~20の α -オレフィンが挙げられる。これらの中でも、炭素数3~14の α -オレフィンが好ましい。

【0029】この(B)コオリゴマーは、下記式(b)：

【0030】

【化1】



【0031】で表される構造単位を有するものである。前記式(b)中、Rは $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (nは正の整数である)で表される基であり、x、yおよびpは正の整数である。

【0032】この(B)コオリゴマーは、通常、数平均分子量が100~10000の範囲のものであり、好ましくは数平均分子量が200~5000の範囲のものである。また、この(B)コオリゴマー中のエチレン含有量は、通常、30~70モル%、好ましくは40~60モル%である。

【0033】本発明のフィルムの粘着層の構成成分として、他の α -オレフィン共重合体として、前記(B)コオリゴマーを用いる場合、この(B)コオリゴマーの粘着層に占める含有割合は、通常、0~20重量%、好ましくは0~10重量%である。

【0034】前記(D)スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体(以下、「SEBS」と略す)は、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体を水素添加してなるものであり、スチレン系重合体ブロックを平均分子量に換算して12000~100000程度、エチレン・ブチレン重合体ブロックを平均分子量に換算して10000~300000程度含むものである。この(D)SEBSにおけるスチレン重合体ブロック/エチレン・ブチレン重合体ブロックの含有割合は、通常、重量比で5~50/50~95であり、好ましくは10~30/70~90である。

【0035】この(D)SEBSの具体例として、シェル化学社から商品名：クレイトンGで市販されているものなどが挙げられる。

【0036】本発明のフィルムの粘着層の副成分として、前記(D)SEBSを用いる場合、粘着層に占める(D)SEBSの含有割合は、通常、0~50重量%、好ましくは0~45重量%である。

【0037】さらに、(E)スチレン・イソブレン・スチレンブロック共重合体(以下、「SIS」と略す)

は、スチレン重合体ブロックとイソブレン重合体ブロックとを有するブロック共重合体であり、スチレン重合体ブロックを平均分子量に換算して12000~100000程度、イソブレン重合体ブロックを平均分子量に換算して10000~300000程度含むものである。この(E)SISにおけるスチレン重合体ブロック/イソブレン重合体ブロックの含有割合は、通常、重量比で5~50/50~95であり、好ましくは10~30/70~90である。

【0038】この(E)SISの具体例として、シェル化学社から商品名：クレイトンDで市販されているもの

などが挙げられる。

【0039】本発明のフィルムの粘着層の副成分として、前記(E)SISを用いる場合、この(E)SISの粘着層に占める含有割合は、通常、0～50重量%、好ましくは0～30重量%である。ただし、前記(D)SEBSと、(E)SISを同時に用いる場合には、(D)と(E)の合計量が粘着層に占める含有割合が、45重量%以下であるのが好ましい。

【0040】本発明のフィルムにおいて、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(A)共重合体の組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整するとともに、低温粘着特性を改善できる点で有利である。また、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(B)コオリゴマーの組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整することができるとともに、粘度を適正な範囲に調整できる点で、有利である。また、粘着層の構成成分として、前記の α -オレフィン系共重合体と(D)SEBSおよび/または(E)SISの組み合わせからなる混合樹脂を用いると、ガラス転移温度が低下し、初期粘着強度を適正な範囲に調整するとともに、低温粘着特性を改善できる点で、有利である。

【0041】本発明のフィルムの粘着層は、前記 α -オレフィン系共重合体または他の α -オレフィン系共重合体以外と、特に好ましい副成分として前記に示したスチレン・ジエン系共重合体以外に、さらに各種の副成分を含んでいてもよい。例えば、 α -オレフィンと各種ビニル系化合物との共重合体、それらのグラフト変成物等の樹脂、等に代表される熱可塑性エラストマー、液状ブチルゴム等の可塑剤、ポリテルペン等のタッキファイヤーなどを含んでいてもよい。本発明において、これらの副成分は、接着性の官能基、不飽和結合を有するものは、貼り付けた後での粘着強度の経時変化(加温、加圧、湿度、紫外線、等)を悪化させないように、その種類、配合量等を調整することが好ましい。

【0042】本発明のフィルムの粘着層は、この種の粘着層の素材に一般的に配合される各種添加剤を含有していてもよい。例えば、各種の充填剤、顔料、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐熱安定剤、滑剤等を含有していてもよい。

【0043】本発明のフィルムの粘着層は、粘着層が炭素原子数2～12の α -オレフィンから選ばれる少なくとも2種の α -オレフィンを主成分とし、そのX線回折による結晶化度の値が10%以下であるものであり、十分な初期粘着強度を得るためには、結晶化度が5%以下であるものが好ましい。

【0044】さらにまた、本発明の表面保護フィルムは、ステンレス鋼板面に対する23℃での初期粘着強度

が20g/25mm以上のものであり、2kg/cm²の加圧と60℃の加温を10日間受けた後でも、フィルムが切れず、ステンレス表面への糊残りが無く、1kg/25mm以下の強度で剥離が可能なものである。

【0045】本発明のフィルムにおいて、粘着層の厚さは、通常、1～100 μ m程度であり、共押出によって本発明のフィルムを製造する場合に、フィルム層構成の制御のし易さ、また、十分な機械的強度を有する表面保護フィルムを得ることができる点で、好ましくは3～50 μ m程度である。

【0046】本発明のフィルムの全体の厚さは、通常、10～300 μ m程度であり、好ましくは30～200 μ m程度である。

【0047】本発明のフィルムの製造は、前記基材層と粘着層を有する構造の積層フィルムを製造できる方法であれば、いずれの方法にしたがって行なってもよい。特に、基材層(表面層、中間層)および粘着層を構成する素材を、それぞれ溶融加熱して共押し出し成形し、所定の厚さを有する3層構造の積層フィルムを製造する方法が、高効率でしかも安価に本発明のフィルムを製造できる点で、好ましい。また、基材層に粘着層を溶融押出ラミネートする等の方法にしたがって行うこともできる。

【0048】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例を挙げ、本発明をより具体的に説明する。

【0049】(実施例1～4)各例において、下記の成形条件にしたがって、共押し出しT-ダイフィルム成形法によって、プロピレンのホモ重合体からなる表面基材層(厚さ:10 μ m)、エチレンを3モル%含むプロピレンランダム重合体からなる中間基材層(厚さ:30 μ m)、およびプロピレン、1-ブテンおよび4-メチル-1-ペンテンを表1に示すモル%で含む共重合体からなる粘着層(厚さ:10 μ m)を有する3層構造の表面保護フィルム(厚さ:50 μ m)を、成形した。

成形条件

溶融温度:表面基材層=230℃

中間基材層=230℃

粘着層=180℃

共押し出温度:230℃

【0050】また、粘着層を構成する α -オレフィン系共重合体の結晶化度を、X線回折法(S. L. AGGARWAL: J. Polymer Sci. 18, 17, 1955 に準ずる)によって測定した結果を表1に示す。さらに、得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りについて、下記の方法にしたがって測定または評価を行なった。結果を表1に示す。

【0051】初期粘着強度の測定

JIS Z0237 1991に準拠して測定した。ただし、ステンレスSUS304の表面仕上げは、JIS G4305に規定されたBAの状態のままで、研磨紙

10

20

30

40

50

での研磨を省略し、180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0052】加温加圧経時変化

初期粘着特性の測定と同様にして、ステンレスSUS304に表面保護フィルムを貼り付けて試験片を作製した。さらに表面保護フィルムの上面に、厚さ15 μ mの清浄なしわのないアルミ箔を重ねた後、JIS K6301に規定されているスプリング硬さ70Hs、厚さ3mmのシリコンゴムシートを重ねた。この試験片のフィルム貼り付け部に、均一に2kg/cm²の圧力を、60℃に加温した加熱プレスで加えた状態で、240時間保持した後に取り出し、2～5時間内に180度引きはがし法によって測定される剥離強度を粘着強度の指標とした。

【0053】糊残り

前記の引きはがし試験を行ったステンレス試験片の表面を目視で観察し、表面保護フィルムの粘着層の一部が明らかに1mm径以上剥離して、ステンレス試験片の表面に粘着層の一部が残留付着している場合を糊残りとした。

【0054】(実施例5) 下記成形条件にしたがって、共押し出しT-ダイフィルム成形法により、密度0.953g/ccの高密度ポリエチレンからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)、密度0.940g/ccの中密度ポリエチレンからなる中間基材層(厚さ:30 μ m)、および実施例1で用いたプロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテンからなる共重合体70重量部と、エチレン80モル%およびプロピレン20モル%からなる共重合体30重量部との混合物で形成された粘着層(厚さ:10 μ m)を有する3層構造の表面保護フィルム(厚さ:50 μ m)を、成形した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りを、実施例1と同様に測定または評価を行った。結果を表1に示す。

成形条件

熔融温度: 表面基材層=230℃

中間基材層=230℃

粘着層=180℃、

共押し出温度: 230℃で

【0055】(実施例6) 粘着層を、プロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体50重量部、エチレン・プロピレン共重合体20重量部、SEBS(シェル化学社製、G-1657)20重量部およびSIS(日本合成ゴム社製、SIS5000)10重量部の混合物で形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、実施例1と同様に、初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残りの測定または評価を行った。結果を表1に示す。

【0056】(比較例1) 粘着層を、エチレン・プロピレン共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度5%および初期粘着強度200g/25mm、加熱加圧経時後の粘着強度1300g/25mmであり、経時変化後は剥離作業が困難であった。

【0057】(比較例2) 粘着層を、エチレン90モル%および1-ブテン10モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度15%および初期粘着強度15g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0058】(比較例3) 粘着層を、プロピレン70モル%および1-ブテン30モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度50%、初期粘着強度10g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0059】(比較例4) 粘着層を、プロピレン70モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%からなる共重合体のみで形成した以外は、実施例5と同様にして表面保護フィルムを製造し、測定または評価を行った。その結果、粘着層の結晶化度25%、初期粘着強度5g/25mmであり、初期の粘着強度が低く、種々の加工に耐えないものであった。

【0060】

【表1】

表 1

粘着層の成分	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6		比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
		α-オレフィン共重合体 エチレン プロピレン 1-ブテン 4-メチル- 1-ペンテン 結晶化度 極限粘度	モル% 50 モル% 20 モル% 30 % 2 dl/g 1.6	60 20 20 5 2.5	30 30 40 6 2.2	20 60 20 7 0.9	50 20 30 2 1.6 5 1.9	80 20 20 30 2 1.6 5 1.9	80 20 50 30 2 1.6 5 1.9	80 20 5 1.9	90 10 15 1.7	70 30 50 1.6
他の共重合体 SEBS SIS	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
粘着層の構成成分比	重量%	100	100	100	100	70	30	20	10	100	100	100
粘着特性 初期粘着強度 加圧加圧経時の粘着強度 加圧加圧経時の糊残り	g/25mm	80	80	30	130	150	200	200	200	15	10	5
	g/25mm	600	500	450	800	750	900	900	1300	—	—	—
	有/無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	剥離困難	—	—	—
	有/無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	—	—	—	—

*注 結晶化度：表に示す組成物のα-オレフィン共重合体の結晶化度
極限粘度：デカリン中135℃で測定

【0061】（実施例7）高密度ポリエチレン（密度：0.96g/cm³）80重量部と低密度ポリエチレン（密度：0.92g/cm³）20重量部とからなる表面基材層（厚さ：10μm）、エチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体（MI：2.1g/10分、密度：0.92g/cm³、融点：120℃、エチレン含有量：91重量%）60重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体40重量部と、紫外線吸収剤（チバガイギー社製、チヌビン326）0.9重量部とからなる中間基材層（厚さ：38～40μm）、ならびにプロピ

レン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%を含むα-オレフィン系共重合体65重量部と、SEBS 20重量部と、SIS 10重量部と、エチレンとα-オレフィンのコオリゴマー（三井石油化学工業（株）製、商品名：ルーカントHC-20）5重量部とを含む混合物からなる粘着層（厚さ：10～12μm）とを有する3層構造の表面保護フィルムを、実施例1と同様にして共押し出しT-ダイフィルム成形法により製造した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化および糊残

りの測定または評価を行った。また、巻戻力を下記の方法にしたがって測定した。結果を表2に示す。

【0062】巻戻力の測定方法

23℃の恒温室にて、幅30cmのフィルムの先端にバネ秤を装着し、繰出速度5m/分で繰出したときのバネ秤の読みから巻き戻し力を測定した。

【0063】(実施例8) プロピレン50モル%、1-ブテン20モル%および4-メチル-1-ペンテン30モル%を含む共重合体45重量部と、エチレン・プロピレン共重合体(エチレン80モル%、プロピレン20モル%、MI:1.0g/10分、密度:0.87g/cm³)15重量部、SEBS 30重量部、SIS 10重量部、およびエチレンと α -オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、商品名:ルーカントHC-20)5重量部とを含む混合物からなる粘着層を形成した以外は、実施例7と同様にして表面保護フィルムを製造した。得られた表面保護フィルムの初期粘着強度、粘着強度の経時変化、糊残りおよび巻戻力の測定または評価を行った。結果を表2に示す。

【0064】(実施例9) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)70重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のナトリウムイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605)30重量部とからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)、エチレン・4-メチル-1-ペンテンランダム共重合体(エチレン含有量:91重量%、MI:2.1g/10分、密度:0.92g/cm³、融点:120℃)60重量部と、エチレン・酢酸ビニル共重合体40重量部とからなる中間基材層(厚さ:40 μ m)、ならびにプロピレン・1-ブテン・4-メチル-1-ペンテン共重合体(プロピレン:50モル%、1-ブテン:20モル%、4-メチル-1-ペンテン:30モル%)50重量部と、エチレン・プロピレン共重合体(エチレン:80モル%、プロピレン:20モル%、MI:1.0g/10分、密度:0.87g/cm³)10重量部、SEBS 25重量部と、SIS 10重量部と、エチレンと α -オレフィンのコオリゴマー(三井石油化学工業(株)製、商品名:ルーカントHC-20)5重量部とを含む混合物からなる粘着層(厚さ:10 μ m)とを有する3層構造の表面保護フィルムを、実施例1と同様にして共押し出しT-ダイフィルム成形法により製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻き戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0065】(実施例10) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)50重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のナトリウムイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605)50重量部とからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻き戻し力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0066】(実施例11) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)70重量部と、エチレン・(メタ)アクリル酸共重合体のZnイオン架橋樹脂(三井石油化学工業(株)製、ハイミラン1605)30重量部とからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0067】(実施例12) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)のみからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0068】(実施例13) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)80重量部と、低密度ポリエチレン(密度:0.92g/cm³)20重量部とからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0069】(実施例14) 高密度ポリエチレン(密度:0.95g/cm³)70重量部と、低密度ポリエチレン(密度:0.92g/cm³)30重量部とからなる表面基材層(厚さ:10 μ m)を形成した以外は、実施例9と同様にして表面保護フィルムを製造した。この表面保護フィルムの製造時の製膜性、巻戻力、初期粘着強度、加熱加圧経時後の粘着強度およびその時の糊残りを測定または評価した。結果を表2に示す。

【0070】

【表2】

表 2

	単 位	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 11	実施例 12	実施例 13	実施例 14
製膜性		良	良	良	良	良	良	良	良
巻戻力	g/25mm	100	200	120	100	120	200	170	150
粘着特性									
初期粘着強度	g/25mm	90	320	180	180	180	180	180	180
加温加圧経時後の粘着強度	g/25mm	200	450	300	300	300	300	300	300
加温加圧経時後の糊残り	有/無	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し	無し

【0071】

【発明の効果】本発明の表面保護フィルムは、常温で十分な粘着強度を有し、しかも貼り付けた後の粘着強度（剥離強度）の経時変化が小さく、さらにフィルム巻き戻し時のブロッキング力が低く、取扱い作業性に優れ、しかも安価に製造することができるものである。例えば、 2 kg/cm^2 、 60°C で10日間加圧加温された後でも、フィルムが切断されず、ステンレス鋼板面等の*

*被着体の表面への糊残りが無く、 1 kg/25mm 以下の強度で剥離が可能である。このため、本発明の表面保護フィルムは、アルミニウム板、鋼板、ステンレス板等の金属板、およびそれらの塗装板に対して、貼り付けたものが種々の加工に耐えることができ、これらの金属板およびその塗装板の表面保護材として特に好適である。また、化粧合板、ガラス板、合成樹脂板等の広範囲の用途にも良好に用いることができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/06		9349-4F		
47/56		9349-4F		
B 3 2 B 7/02		9268-4F		
15/08	1 0 3 Z	7148-4F		
27/32	1 0 3	8115-4F		
C 0 9 J 109/06	J D X			
// C 0 9 J 123/02	J B X			
B 2 9 K 23:00				

(72)発明者 権 田 正 広

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号
三井石油化学工業株式会社内